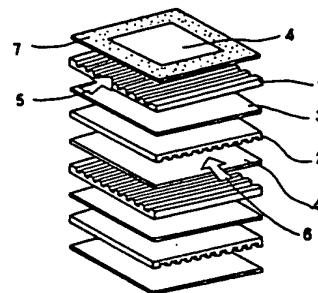


(54) SEPARATOR FOR FUEL CELL

(11) 3-25857 (A) (43) 4.2.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-159490 (22) 23.6.1989
 (71) IDEMITSU PETROCHEM CO LTD (72) TOSHIMICHI ITO
 (51) Int. Cl.³ H01M8/02

PURPOSE: To surely separate fuel, oxygen, and an electrolyte, and to increase corrosion resistance by using a conductive diamond analogue layer as a separator.

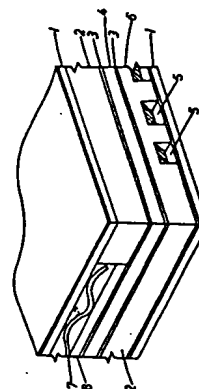
CONSTITUTION: A separator 4 is placed between unit cells each consisting of a fuel electrode 1, an oxidizing agent electrode 2, and an electrolyte 3. The separator 4 is made of only a conductive diamond analogue layer. The conductive diamond analogue layers are stacked on a base material, then the base material is removed by etching to obtain the separator 4. The separator 4 is hard, dense, corrosion resistant, and heat resistant. The separator can surely separate fuel, oxygen, and an electrolyte between cells.

**(54) CORROSION PREVENTION METHOD IN WET SEAL PART OF MOLTEN CARBONATE FUEL CELL**

(11) 3-25858 (A) (43) 4.2.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-156821 (22) 21.6.1989
 (71) NIPPON METAL IND CO LTD (72) SEIICHI TAKEDA(2)
 (51) Int. Cl.³ H01M8/02

PURPOSE: To obtain a wet seal part having high corrosion resistance by covering the surface of austenitic stainless steel with high aluminium ferritic stainless steel.

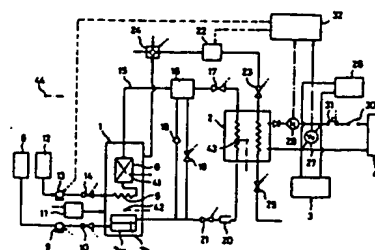
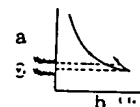
CONSTITUTION: 5-150 μ m thick steel foil containing 17-30% chromium is placed on the surface of a wet seal part 3, and an aluminium foil equivalent to 5-45% of the weight of the steel foil is put on the steel foil, and furthermore a 2-5% aluminium-containing chromium family heat-resistant steel thin plate on which an oxide film is previously formed is put on the aluminium foil. They are set in a bag of a stainless steel thin plate or foil, and the pressure in the bag is reduced, then the bag together with contents is heated in the air or in a suitable atmosphere at 800-1200°C. While atmospheric pressure or other suitable atmospheric pressure is applied to the wet seal part, each layer is united together. The high aluminium ferritic stainless steel layer is formed on the surface of austenitic stainless steel.

**(54) OPERATION OF HYBRID FUEL CELL**

(11) 3-25859 (A) (43) 4.2.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-159421 (22) 23.6.1989
 (71) YAMAHA MOTOR CO LTD (72) YUTAKA MIZUNO(2)
 (51) Int. Cl.³ H01M8/04, H01M8/00

PURPOSE: To prevent a fuel cell from decrease in performance and a storage battery from deep discharge by detecting the terminal voltage of the storage battery and by cutting off a circuit connecting the fuel cell and storage battery to an outer load when detected terminal voltage is lower than allowable lower limit voltage which is previously set.

CONSTITUTION: When a load 4 is excessive, power is supplied from a fuel cell 2 and a storage battery 3, and the terminal voltage of the storage battery 3 is decreased to lower limit voltage $V_{B/min}$. The terminal voltage V_B of the storage battery 3 detected with a voltage sensor 27 is compared with the lower limit voltage $V_{B/min}$ set in a memory in a computing unit of a controller 32. When the voltage V_B is lower than the lower limit voltage $V_{B/min}$, the controller 32 outputs an off signal to a protection switch 31 and cuts off a circuit connected to the load. When the circuit is cut off, since the load to the fuel cell 2 becomes only the storage battery 3, output current I_c is decreased and the storage battery is charged. The terminal voltage V_B of the storage battery is increased again.



Japanese Unexamined Patent No. Hei-3-25857

Laid-open on: February 4, 1991

Application No. Hei-1-159490

Filed on: June 23, 1991

2. WHAT IS CLAIMED IS:

(1) A separator for a fuel cell, wherein, in a fuel cell that is formed by stacking a plurality of battery cells, said separator which is interposed between the plurality of battery cells is formed of a conductive diamond layer.

(2) A separator for a fuel cell, wherein, in a fuel cell that is formed by stacking a plurality of battery cells, said separator which is interposed between the plurality of battery cells is formed from a porous carbon layer and a conductive diamond layer is laminated on at least one surface of the porous carbon layer.

(3) A separator for a fuel cell, wherein, in a fuel cell that is formed by stacking a plurality of battery cells, said separator which is interposed between the plurality of battery cells is formed by coating a conductive diamond layer on the surface of a metal layer.

⑫ 公開特許公報(A)

平3-25857

⑬ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)2月4日

H 01 M 8/02

B

9062-5H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池用セパレータ

⑯ 特 願 平1-159490

⑰ 出 願 平1(1989)6月23日

⑱ 発 明 者 伊 藤 利 通

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号 出光石油化学株式会社内

⑲ 出 願 人 出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 渡辺 喜平

明 細 書

1. 発明の名称

燃料電池用セパレータ

2. 特許請求の範囲

(1) 複数の電池セルを積層してなる燃料電池において、上記複数の電池セルの間に介在するセパレータを、導電性ダイヤモンド類層で形成したことを特徴とする燃料電池用セパレータ。

(2) 複数の電池セルを積層してなる燃料電池において、上記複数の電池セルの間に介在するセパレータを、多孔質カーボン層と、この多孔質カーボン層の少なくとも一面に積層した導電性ダイヤモンド類層とで形成したことを特徴とする燃料電池用セパレータ。

(3) 複数の電池セルを積層してなる燃料電池において、上記複数の電池セルの間に介在するセパレータを、金属層の表面に導電性ダイヤモンド類層をコーティングして形成したことを特徴とする燃料電池用セパレータ。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、燃料電池の電池セル間に介在するセパレータに関する。

【従来の技術】

化学エネルギーを電気エネルギーに変換させる燃料電池は、発電という観点から従来の水力、火力発電等と比較すると、①変換効率が高い、②設備の小型化及び施工、保守の容易化を図れるなどの利点を有することから、近年種々の分野で利用、研究が行なわれている。

この燃料電池は、燃料極(陰極)と酸化剤極(陽極)の間に、イオンを運ぶ電解質を挟んだ構造の電池セルを、セパレータを介して多数積層することによって構成してある。

そしてセパレータは、各電池セルの燃料極に供給される水素、ヒドラジン、メタン等の燃料、酸化剤極に供給される酸素等の酸化剤及び、電解質に含浸しているリン酸、アルカリ液等が、隣接する電池セル間を移動しないように遮断するとともに

に、電池セル間の電流を接続する機能を有している。

従来、このセパレータとしては、多孔質カーボン板が一般的に用いられているが、多孔質カーボン板は、随く疎肉化が困難なこと、ガスや電解液の遮断が不十分等の問題点を有している。

一方、このセパレータによる燃料、酸素等の遮断率が大きく、しかも電流の伝導率が高いと、燃料電池全体としての変換効率も向上することから、近年セパレータに関する研究がいろいろと行なわれている。例えば、多孔質カーボン板からなるセパレータに耐蝕性金属層を形成した技術が特開昭63-128558号に、またセパレータとしてH₂O、P₂O₅からなるアモルファス合金を用いた技術が特開昭63-277734号において提案されている。

〔解決すべき問題点〕

しかしながら、上記特開昭63-128558号公報に記載の技術は、金属によって十分なる耐蝕性をもたせるためには金、銀、プラチナ等の高価な金属

は、多孔質カーボンあるいは金属を用いることが好ましい。

〔作用〕

本発明の燃料電池用セパレータは、導電性ダイヤモンド類層を用いているので、燃料、酸素、電解液の遮断を確実に行なうことができるとともに、耐蝕性の向上を図れる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について説明する。

第1図は燃料電池の一部分斜視図を示しており、1は燃料ガスの供給される燃料極（陰極）、2は酸化剤の供給される酸化剤極（陽極）である。これら電極は、電池反応を起す場所を提供すると同時に集電体とならなければならない場合が多いので、適当な多孔度を有し、機械的強度が強く、かつガスおよび電解質におかされない良好な電子導電体である必要がある。

3は電解質であり、燃料極1と酸化剤極2の間に挟まれている。この電解質3は、燃料イオンあるいは酸化剤イオンによる導電体で、電子による

を用いる必要がある。燃料電池を実用化する上で望まれている装置の低価格化に逆行するという問題があった。

また、特開昭63-277734号のアモルファス合金を用いたセパレータは、その耐蝕性が改良されているものの、カーボンセパレータ並である長期の耐蝕性を必ずしも満足するものではない。

本発明は上記問題点にかんがみてなされたもので、ダイヤモンドの有する硬質性、緻密性、耐蝕性及び耐熱性といった特性、並びに薄膜形成性を活用し、発電効率の向上及び装置の小型化を可能とするとともに、高温下においても使用できるようにした燃料電池用セパレータの提供を目的とする。

〔問題点の解決手段〕

上記目的を達成するため、複数の電池セルの間に介在させる本発明の燃料電池用セパレータは、導電性ダイヤモンド類層のみ、または導電性ダイヤモンド類層を他の材料に積層もしくはコーティングした構成としてある。なお、他の材料として

導電を含まないことが必要である。

4はセパレータであり、上記燃料極1、酸化剤極2及び電解質3からなる複数の電池セルの間に介在してある。本発明においては、このセパレータを導電性ダイヤモンド類層を利用して形成している。

なお、第1図において、矢印5は燃料の流れる方向、矢印6は酸化剤の流れる方向を示す。

ここで、導電性ダイヤモンド類層とは、ダイヤモンド層（膜）及びダイヤモンド状炭素層（膜）の双方を含む概念である。

第一の実施例は、セパレータ4を導電性ダイヤモンド類層のみで形成してある。すなわち、基体の表面に導電性ダイヤモンド類層を堆積させた後、基体をエッチング処理して除去し、導電性ダイヤモンド類層を形成しセパレータとしている。

〔基体〕

基体としては、例えばシリコン、マンガン、バナジウム、タリウム、アルミニウム、チタン、

タングステン、モリブデン、ゲルマニウム及びクロムなどの金属、これら金属の酸化物、窒化物及び炭化物、 Al_2O_3 - Fe 系、 TiC - N 系、 TiC - C 系及び B_4C - Fe 系等のサーメットならびに各種セラミックス等を用いることができる。そして、これらの中でも好ましいのは、シリコンである。

【原料ガス】

原料ガスとしては、後述する第Ⅲb族元素あるいは第Ⅴb族元素の単体及び／またはその化合物の少なくとも一種を含有する炭素源ガスを動起して得られるガスを用いる。

使用に供される前記炭素源ガスに含有される前記周期表第Ⅲb族元素あるいは第Ⅴb族元素の単体及びその化合物の少なくとも一種は、通常、ドーパントガスとして使用に供される。

前記第Ⅲb族元素あるいは第Ⅴb族元素の単体としては、例えば、 B 、 Al 、 Ga 、 In 及び Tl 等あるいは N 、 P 、 Sb 、 Bi 等がある。

また、それらの化合物としては、例えば B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 CH_3BCl_2 、 $[(CH_3)AlBr]_2$ 、 $(CH_3)_2AlCl$ 、

n 系炭化水素；シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン等の芳香族炭化水素；塩化メチル、臭化メチル、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素などを挙げることができる。

含酸素化合物としては、例えばアセトン、ジエチルケトン、ベンゾフェノン等のケトン類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；メチルエーテル、エチルエーテル、エチルメチルエーテル、メチルプロピルエーテル、エチルプロピルエーテル、フェノールエーテル、アセタール、環式エーテル（ジオキサン、エチレンオキシド等）のエーテル類；アセトン、ピナコリン、メチルオキシド、芳香族ケトン（アセトフェノン、ベンゾフェノン等）、ジケトン、環式ケトン等のケトン類；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、コハク酸、酪酸、シュウ酸、酒石

$[(CH_3)_3Al]_2$ 、 Ga_2H_6 、 $(CH_3)_3Ga$ 、 $(CH_3)_2GaBH_3$ 、 $(CH_3)_3In$ 、 $(CH_3)_3Tl$ 、 N_2 、 NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 、 N_2H_4 、 CH_3A 、 Br_2 、 CH_3A 、 H_2 、 $(CH_3)_3A$ 、 $(CH_3)_3Bi$ 、 SbH_3 、 $ClCH_2SbCl$ 、 CH_3SbH_2 、 $(CF_3)_3Sb$ などが挙げられる。

前記第Ⅲb族元素の単体及び第Ⅴb族元素の単体ならびにその化合物は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

前記炭素源ガスは、前記第Ⅲb族元素の単体及び／またはその化合物の少なくとも一種とともに、通常他の炭素原料を含有する。

この炭素原料としては、各種炭化水素、含ハロゲン化合物、含酸素化合物、含窒素化合物等のガスあるいは、グラファイトなどの固体炭素を使用することができる。

炭化水素化合物としては、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン等のパラフィン系炭化水素；エチレン、プロピレン、ブチレン等のオレフィン系炭化水素；アセチレン、アリレン等のアセチレン系炭化水素；ブタジエン等のジオレフィ

ン、ステアリン酸等の有機酸類；酢酸メチル、酢酸エチル等の酸エステル類；エチレングリコール、ジエチレングリコール等の二価アルコール類；一酸化炭素、二酸化炭素等を挙げることができる。

含窒素化合物としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミンなどのアミン類等を挙げることができる。

また、前記炭素ガス原料として、単体ではないが、消防法に規定される第4類危険物；ガソリンなどの第1石油類、ケロシン、テレピン油、しょう油、松根油などの第2石油類、重油などの第3石油類、ギヤー油、シリンダー油などの第4石油類などのガスをも使用することができる。また、前記各種の炭素化合物を混合して使用することもできる。

これらの炭素原料の中でも、常温で気体または蒸気圧の高いメタン、エタン、プロパン等のパラフィン系炭化水素、エチレン、プロピレン等のオレフィン系炭化水素、あるいはアセトン、ベンゾ

フェノン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類、一酸化炭素、二酸化炭素ガス等の含酸素化合物が好ましい。

また、所望により、前記炭素原料とともに、水素ガス、不活性ガス等のキャリアーガスを用いることもできる。

〔不純物のドーピング〕

ダイヤモンド類層の導電性をもたせるため、不純物をドーピングする。

不純物としては、例えば、B、Al、Ga、In及び、Tl等の周期表第Ⅲb族元素や、N、P、Sb、Bi等の周期表第Ⅴb族元素の単体並びにその化合物を挙げることができる。ダイヤモンド類層は、例えば、Bを添加するとP型半導体としての性質を生じ、Pを添加するとN型半導体としての性質を生じる。

前記炭素源ガスにおける前記第Ⅲb族元素の単体及び第Ⅴb族元素の単体並びにその化合物の少なくとも一種（以下、これをドーパント元素と称することがある。）の含有割合は、前記ドーパ

はプラズマ分解をイオン室またはイオン銃で行なわせ、電界によりイオンを引き出すイオンビーム法、熱フィラメントによる加熱により熱分解する熱分解法（EACVD法を含む。）、さらに燃焼法、スパッタリング法などのいずれも採用することができる。

ダイヤモンド類層の形成は、通常、以下の条件下で反応が進行し、前記基体に不純物混入導電性ダイヤモンド類が形成される。

すなわち、前記セパレータ基体の表面の温度は、前記炭素源ガスの励起手段によって異なるので、一概に決定することはできないが、通常、常温～1200℃、好ましくは常温～1100℃である。

前記の温度が、常温より低いと、不純物混入ダイヤモンド類層の析出速度が遅くなったり、析出物の均質性が失われたりする。一方、1200℃より高くしても、それに見合った効果は奏されず、エネルギー効果の点で不利になるとともに、形成された不純物混入ダイヤモンド類層がエッチングされてしまうことがある。

ント元素と前記炭素原料との割合〔（ドーパント元素）／（炭素原料）モル比〕で、通常、 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ 、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-1}$ である。この割合が 10^{-8} 未満であると、十分な導電率を有する不純物混入導電性ダイヤモンド類層が形成されないことがある。

〔励起法〕

本発明においては、前記炭素源ガスを励起して得られるガスを、基体に接触させて前記基体上に不純物を混入した導電性ダイヤモンド類層を形成する。

前記炭素源ガスを励起する手段としては、気相法により結晶性ダイヤモンド（非晶性カーボンを含んでいてもよい。）あるいはダイヤモンド状炭素を形成することのできる方法であれば、特に制限はなく、例えば直流または交流アーク放電によりプラズマ分解する方法、高周波誘電放電によりプラズマ分解する方法、マイクロ波放電によりプラズマ分解する方法（有磁場-CVD法を含む。）、光エネルギーにより分解する方法あるいは

反応圧力は、通常、 $10^{-6} \sim 10^2$ torr、好ましくは 10^{-5} torr～800 torrである。

反応圧力が 10^{-5} torrよりも低いと、不純物混入ダイヤモンド類層の成膜速度が遅くなったり、不純物混入ダイヤモンド類層が析出しなくなったりすることがある。

一方、 10^2 torrより高くしてもそれに見合った効果は奏されないことがある。

反応時間は、前記原料ガスの種類、基体の種類、基体の表面の温度、反応圧力、必要とする不純物混入ダイヤモンド類層厚などにより相違するので、これらに応じて適宜決定する。

このようにして得られたダイヤモンド類層を形成した基体は、例えば、図1（第1図参照）を残してエッチングすることにより除去する。これによって導電性ダイヤモンド類のみからなるセパレータを得ることができる。

導電性ダイヤモンド類層の形成は、通常、気相法によりダイヤモンド類層（膜）を形成した後、公知のイオン注入法により導電性を付与してもよ

い。

第二実施例におけるセパレータは、多孔質カーボン層の少なくとも一面側に導電性ダイヤモンド類層を積層した構成としてある。

この実施例のセパレータにおける導電性ダイヤモンド類層の形成は、第一実施例の場合と同様の条件にて行なう。

この場合、セパレータを多層構造としてあるので、ダイヤモンド類層をより薄くできるとともに、導電性を高めることができる。

第三実施例におけるセパレータは金属層の表面を導電性ダイヤモンド類層でコーティングした構成としてある。

この場合、金属層としては、タングステン等の金属を用い、必ずしも耐蝕性について考慮する必要はない。これは金属層の表面をダイヤモンド類層によってコーティングすることにより、金属層を腐食から保護できるからである。したがって、高価な金属を用いる必要がなくなる。

この第三実施例のセパレータにおける導電性ダ

イヤモンド類層の形成も、第一実施例の基体を金属とした場合と同様の条件で行ない、基体と一体化したままの状態を用いることができる。したがって、ダイヤモンド類層はより薄くてもよい効果がある。

【発明の効果】

以上のように本発明の燃料電池によれば、電池セル間の燃料、酸素、電解液の遮断を確実に行なうとともに、耐蝕性の向上を図れ、燃料電池としての発電効率を高めることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は燃料電池の一部分解斜視図を示す。

1: 燃料極 (陰極) 2: 酸化剤極 (陽極)
3: 電解質 4: セパレータ

出願人 出光石油化学株式会社

代理人 弁理士 横辺 喜平

第 1 図

